

UNITED STATES PATENT APPLICATION

OF

ERICH FRAUENDORFER

AND

WERNER KLOCKEMANN

FOR

PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF POLYURETHANE AND/OR
POLYUREA BY USE OF AMINE-N-OXIDE CATALYSTS AND COMPOSITION
CONTAINING AMINE-N-OXIDES

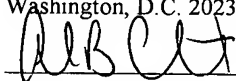
CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL

"Express Mail" Mailing Label: EL 903127036 US

Date of Deposit: January 18, 2002

I hereby certify that this paper or fee is being deposited
with the United States Postal Service by "Express Mail
Post Office To Addressee" service under 37 CFR 1.10 on
the date indicated above and is addressed to:

Box Patent Application
Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231



Alan B. Clement, Registration No. 34,563

10052228-011802

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen unter Verwendung von Amin-N-oxid-Katalysatoren und Zusammensetzungen enthaltend Amin-N-oxide

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen unter Verwendung von Aminoxiden als Katalysator und eine Zusammensetzung enthaltend ein Aminoxid, ein Polyisocyanat mit zumindest zwei Isocyanatgruppen und eine Verbindung mit zumindest zwei reaktiven Wasserstoffatomen.

10

Als Polyurethane (PUR) werden Polymere mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung bezeichnet. Allen Polyurethanen ist gemeinsam, dass sie nach dem Diisocyanat-Polyadditionsverfahren hergestellt werden und als charakteristisches Kettenglied Urethan-Gruppen aufweisen. Der Anteil der Urethan-Gruppen gegenüber anderen die Monomereinheiten verknüpfenden Gruppen kann jedoch von untergeordneter Bedeutung sein. Neben der Urethan-Bindung können unter anderem Harnstoff-, Amid-, Biuret-, Acylharnstoff-, Uretonimin-, Isocyanurat- und Carbodimid-Bindungen durch die Isocyanat-Reaktion ausgebildet werden.

15

20 In vielen industriell bedeutenden Polyurethan-Kunststoffen verknüpfen die Urethangruppen Polyalkylenether- oder Polyestersequenzen, die ihrerseits Molekulargewichte von 150 bis 8000 g/mol aufweisen können.

Bedingt ist die Vielfalt möglicher Verknüpfungen nicht nur durch die Reaktivität der Isocyanat-Bindung, sondern auch durch die Vielzahl unterschiedlicher gegenüber der Isocyanat-Gruppe reaktionsfähiger Monomere. Weiterhin können hinsichtlich ihrer Funktionalität unterschiedliche Monomere gleichzeitig nebeneinander eingesetzt werden. Die gebräuchlichsten Monomere neben den Diisocyanaten weisen Alkohol-, Carbonsäure- und/oder Amin-Gruppen auf. Daneben spielt aber auch die Reaktion der Isocyanat-Gruppe mit sich selbst zu Polyisocyanuraten und mit Wasser eine wichtige Rolle.

25

30

Die NCO-Gruppe ist sehr empfindlich gegenüber Katalysatoren der verschiedensten Art, wobei das Ausmaß der Reaktionsbeschleunigung je nach Reaktionstyp sehr unterschiedlich ist. Sowohl Lewis-Basen als auch Lewis-Säuren sind wirksame Katalysatoren. Die wichtigsten Lewis-Basen sind tertiäre Amine unterschiedlicher Struktur. Die wichtigsten katalytisch wirkenden Lewis-Säuren sind zinnorganische Metall-

35

10052228.011602

Verbindungen. Die Katalysatoren werden oft als System, d.h. als Kombination mehrerer Katalysatoren, etwa einer Lewis-Base mit einer Lewis-Säure, eingesetzt. Der Katalysator/das Katalysator-System wird zur Beschleunigung von zwei manchmal drei Hauptreaktionen eingesetzt, die gleichzeitig und oft in Konkurrenz zueinander ablaufen.

Eine dieser Reaktionen (Kettenverlängerungsreaktion) ist die kettenverlängernde Isocyanat-Hydroxyl-Reaktion, bei der ein hydroxylhaltiges Molekül mit einem isocyanathaltigem Molekül unter Bildung eines Urethans reagiert. Bei dieser Reaktion wird ein sekundäres Stickstoffatom in den Urethangruppen erzeugt. Sind neben den Hydroxylgruppen auch noch andere reaktive Wasserstoff aufweisende Gruppen, wie etwa Amin-Gruppen, anwesend, tragen auch andere chemische Verknüpfungen (z.B. Harnstoff-Gruppen) zum Kettenaufbau bei.

Ein weiterer Reaktionstyp ist die vernetzende Isocyanat-Urethan-Reaktion (Vernetzungsreaktion oder auch Gelreaktion), bei der ein isocyanathaltiges Molekül mit einer Urethangruppe reagiert, die ein sekundäres Stickstoffatom enthält.

Die für viele Polyurethane mit Zellstruktur wichtige weitere Reaktion ist die Isocyanat-Wasser-Reaktion, bei der ein Molekül mit Isocyanat-Endgruppe unter Bildung einer Harnstoff-Gruppe verlängert wird und Kohlendioxid erzeugt. Das freiwerdende Gas wirkt als Treibmittel, um den Schaum zu blähen oder das Blähen des Schaums zu unterstützen. Diese Reaktion wird auch als Blas- oder Treibreaktion bezeichnet. Durch die Isocyanat-Wasser-Reaktion wird „in-situ“ entweder das gesamte Gas oder auch nur ein Teil davon für die Schaumreaktion erzeugt.

Alle drei Reaktionen sollen mit optimal aufeinander abgestimmter Geschwindigkeit verlaufen. Darüber ist es oft gewünscht, dass das Ausmaß an der Gesamtaktivität in Bezug auf einen der oben genannten Reaktionstypen phasenverschoben ist, damit eine gute Schaumstruktur erhalten wird. Wenn die Kohlendioxidentwicklung im Vergleich zur Kettenverlängerung zu rasch verläuft, fällt der Schaum zusammen. Wenn die Kettenverlängerung im Vergleich zur Kohlendioxidentwicklung zu rasch erfolgt, wird die Steighöhe des Schaums begrenzt. Bei Fehlen einer ausreichenden Vernetzung (Gelreaktion) ist der Schaum nicht stabil.

Je nach gewünschter Ausbildung der Polyurethan-Kunststoffe (Weichschaumstoffe, Blockschaumstoff, Beschichtung, Klebstoff, Dichtmittel etc.) kann ein anderes Ver-

10052223-011802

halten gewünscht sein. Für Weichschaumstoffe ist z.B. eine starke Vernetzung in der ersten Schaumbildungsphase unerwünscht, weil diese bedingt durch die hohe Viskosität bzw. hohe Feste des Schaums eine ausreichende Steighöhe des Schaums und ein Ausbilden eines Schaums geringer Dichte und verhindert.

5

Tertiäre Amine sind als Katalysatoren für alle drei Reaktionstypen bekannt, wobei die tertiäre Amine je nach Struktur ein sehr unterschiedliche Verhalten gegenüber Kettenverlängerungsreaktion, Vernetzungsreaktion, Blasreaktion zeigen können. Einige wenige der tertiären Amine, sind z.B. im wesentlichen ausschließlich für die Isocyanat-Wasser-Reaktion wirksame Katalysatoren (z.B. Dimorpholinodiethylether). Viele tertiäre Amine sind allerdings keine guten Katalysatoren für die Kettenverlängerungsreaktion, weshalb bei Verwendung dieser Katalysatoren oft Präpolymere eingesetzt werden.

10

15

Die Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen durch Umsetzung von höhermolekularen vorzugsweise Polyester- oder Polyetheresterpolyolen und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten ist bekannt und wird in zahlreichen Patent- und Literaturveröffentlichungen beschrieben. Polyurethan-Schaumstoffe werden insbesondere für Möbel, Matratzen, Liegen und Sitzpolster eingesetzt.

20

25

Es ist auch Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Katalysator bereitzustellen, der es erlaubt, emissionsarme bzw. emissionsfreie Polyurethane herzustellen und/oder die sehr störenden Geruchsbelästigungen der Amine während des Arbeitsprozesses zu eliminieren bzw. ganz wesentlich zu reduzieren. Emissionsarme bzw. emissionsfreie PU-Schaumstoffe im Sinne der Erfindung sind solche, die sowohl sehr niedrige Fogging-Werte (Niederschlag von organischen Verbindungen auf Oberflächen) als auch sehr niedrige VOC-Werte (volatile organic compounds), d.h. eine sehr geringe Tendenz zur Freigabe gasförmiger organischer Verbindungen, aufweisen.

30

35

Die zunehmende Sensibilisierung der Verbraucher gegenüber vermeidbaren Belastungen durch Chemikalien und der sich erweiternde Personenkreis mit allergischen Reaktionen gegenüber Chemikalien in der Raumluft erfordert eine möglichst umfassende Reduzierung aller flüchtigen Bestandteile in Polyurethan-Kunststoffen. Nachteil der bekannten Aminkatalysatoren für Polyurethankunststoffe ist dass diese häufig einen deutlich wahrnehmbaren Geruch entfalten, während dies bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren wegen der niedrigen Flüchtigkeit nicht der Fall ist.

1.0052226.011802

Ein weiterer Nachteil bekannter tertiärer Amin-Katalysatoren ist, dass diese bis zum Einbau – soweit diese eingebaut werden – häufig leicht flüchtig sind und die Balance zwischen ausreichender Fließfähigkeit und schneller Endaushärtung oft schwierig einzustellen ist. In Anwendungen, bei denen eine Hohlraumausfüllung durch den Schaum gewünscht ist, z.B. bei Kühltisch-Anwendungen, kann eine geringe Fließfähigkeit und in Bezug auf die geringe Fließfähigkeit eine zu schnelle Aushärtung zu einer unzureichenden Ausfüllung der Hohlräume führen.

Diese und andere Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyhamstoffen durch Umsetzung von

(A) Verbindungen enthaltend mindestens zwei Isocyanat-Gruppen mit

(B) Verbindungen enthaltend mindestens zwei reaktive Wasserstoffatome

in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren, wobei zumindest einer der Katalysatoren

(C) ein Aminoxid ist bzw. eine Aminoxid-Gruppe enthält;

und eine Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A) bis (C).

Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche bzw. nachfolgend erläutert. Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Ausgangskomponenten sind nachstehend unter (1) bis (8) beispielhaft erläutert.

(1) Polyisocyanate (Verbindungen enthaltend mindestens zwei Isocyanat-Gruppen)

Als Polyisocyanate eignen sich die bekannten organischen, z. B. aliphatischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen, cycloaliphatisch-aromatischen und vorzugsweise aromatischen Isocyanate mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen.

Gebräuchliche Vertreter aliphatischer Polyisocyanate sind z.B. 1,6-Diisocyanatohexan, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanato-methyl-cyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, trimeres Hexandiisocyanat und 2,6-Diisocyanatohexansäuremethylester. Gebräuchliche aromatische Polyisocyanate sind 2,4-Diisocyanato-toluol, 1,5-Diisocyanato-naphthalin und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

Im einzelnen seien als aromatische Polyisocyanate beispielhaft genannt: 4,4- und 2,4-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Mischungen aus MDI-Isomeren und Po-

10052228-011802

lyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten, 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) sowie die entsprechenden handelsüblichen Isomerenmischungen.

5 Geeignet sind auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Verbindungen mit Polyisocyanaten erhalten werden. Beispielfhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Bitret-, Allophanat-, Isocyanurat- und vorzugsweise Carbodiimid-, Uretonimin- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate.

10 Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende Prepolymere mit einem NCO-Gehalt von 2 bis 16 Gew.-% oder Quasiprepolymere mit einem NCO-Gehalt von 16 bis 32 Gew.-%, die hergestellt werden durch Umsetzung von Diolen, Oxalkylenglykolen und/oder Polyoxalkylenglykolen mit Polyisocyanaten. Vorzugsweise ist das Polyisocyanat bei Raumtemperatur eine
15 Flüssigkeit.

(2) Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen

Hierfür kommen grundsätzlich alle Verbindungen in Betracht, die gegenüber der Isocyanat-Gruppe zumindest zwei reaktive Wasserstoffatome aufweisen. Dies sind etwa organische Verbindungen mit Amin- (N-H), Hydroxy- (O-H) und/oder Säure- (C(=O)-O-H) Gruppen. Die bei der Herstellung von Polyurethanan üblichen H-funktionellen vorzugsweise höhermolekularen Verbindungen sind Polyether- und Polyesterpolyole, aber auch Polythioetherpolyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltige Polyacetale und hydroxylgruppenhaltige aliphatische Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Verbindungen. Besonders geeignet sind
25 Polyetherpolyole, wie etwa Polypropylenoxid oder Polyethylenoxid bzw. deren Copolymerisate, die mit Hilfe di- oder mehrfunktioneller Alkohole als Startermoleküle hergestellt worden sind. Die Polyether-Komponente weist vorzugsweise ein Molekulargewicht zwischen 150 bis 8000 g/mol, insbesondere 300 und 3000 g/mol, und eine Funktionalität von 1,5 bis 3 auf.
30

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyester werden di- und trifunktionelle Polyole mit Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden polykondensiert.
35 Geeignete Polyole sind z.B. Ethylenglykol, 2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin und Hexantriol. Geeignete Dicarbonsäuren bzw. Anhydride sind Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Isophthalsäure. Die Polyester weisen vorzugsweise ein

1005226-011802

Isophthalsäure. Die Polyester weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht zwischen 300 und 3000 auf und eine verhältnismäßig hohe Hydroxyszahl bei einer verhältnismäßig niedrigen Säurezahl.

5 Geeignet sind auch Mischungen aus Polyetherpolyolen und Polyether-polyaminen. Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, hergestellt werden.

10 Zu den einsetzbaren Polyesteramiden zählen z. B. die aus mehrwertigen, gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und/oder ungesättigten Aminoalkoholen oder Mischungen aus mehrwertigen Alkoholen und Aminoalkoholen und/oder Polyaminen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

15 Hamstoffgruppen lassen sich in die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane durch Einsatz von Wasser oder Diaminen einführen. Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, Diaminocyclohexan oder Piperizin wirken z.B. als Kettenverlängerer oder Vernetzungsmittel. Polyurethan-Präpolymere mit Amin-Endgruppen sind
20 reaktiver als solche mit Hydroxygruppe, so daß diese Polyurethane schneller aushärten. Ebenso können Verbindungen mit Polymercapto-Gruppen eingesetzt werden.

(3) Niedermolekulare Kettenverlängerungs- und/ oder Vernetzungsmittel (fakultativ)

25 Als derartige Mittel kommen polyfunktionelle, insbesondere di- und trifunktionelle, Verbindungen mit Molekulargewichten von 18 bis ungefähr 400 g/mol, vorzugsweise von 62 bis ungefähr 300 g/mol, in Betracht. Verwendet werden beispielsweise Di- und/oder Trialkanolamine, wie z. B. Diethanolamin und Triethanolamin, aliphatische
30 Diole und/oder Triole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatom im Alkylrest, wie z. B. Ethan-, 1,4-Butan-, 1,5-Pentan-, 1,6-Hexandiol, Glycerin und/oder Trimethylolpropan, Wasser und niedermolekulare Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte, hergestellt aus den vorgenannten Dialkanolaminen, Trialkanolaminen, Diolen und/oder Triolen sowie aliphatischen und/oder aromatischen Diaminen.

35 Vorzugsweise eingesetzt werden Dialkanolamine, Diole und/oder Triole und insbesondere Ethandiol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Diethanolamin, Trimethylolpropan,

10052228-011802

Pentaerythrit, Glycerin oder Hexantriol oder Mischungen aus mindestens zwei der vorgenannten Verbindungen. Aber auch einige der weiter unten beschriebenen erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können bei Einbau wegen ihrer mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen als Vernetzer wirken.

5

(4) Treibmittel (fakultativ)

Im Bereich der Polyurthan-Schäume werden physikalisch wirkende Treibmittel eingesetzt. Besonders geeignet sind Substanzen, welche gegenüber den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten inert sind und Siedepunkte über 20°C, vorzugsweise über 40°C, bei Atmosphärendruck aufweisen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendbarer Substanzen sind niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise n/i-Butan, Pentan, cyclo-Pentan, Ether wie Dimethylether und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. R134a und R152a, Lösungs- oder komplex gebundene Kohlendioxid oder „Reaktiv-Kohlendioxid“ (z.B. Carbamid-Verbindungen).

15

Zu den Treibmitteln, welche zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen verwendet werden, gehören auch Wasser, oder in Bezug auf PU-Monageschäume Luftfeuchtigkeit, die mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Kohlendioxid als Treibgas reagiert.

20

(5) Flammenschutzmittel (fakultativ)

Zur Erhöhung der Flammwidrigkeit unter gleichzeitiger Reduzierung der Rauchgasdichte im Brandfalle werden als Flammenschutzmittel beispielsweise halogenierte, organische Verbindungen vorzugsweise Phosphorsäureester in wirksamen Mengen verwendet. Weiterhin kommen als Flammenschutzmittel halogenierte, meistens bromierte, aromatische Polyesterpolyole, Melamin-Derivate, Stärke, Phosphorverbindungen, wie z.B. Trikresylphosphat, einbaubare Phosphorverbindungen und anorganische Salze und vorzugsweise modifizierte oder unmodifizierte Ammoniumpolyphosphate zum Einsatz.

30

(6) Stabilisatoren (fakultativ)

35

Zur Vermeidung von Kollapsen und zum Aufbau einer feinen, gleichförmigen Zellstruktur werden Schaumstabilisatoren eingesetzt. Dabei handelt es sich um oberflä-

10052223-011602

chenaktive Substanzen, hauptsächlich polyethermodifizierte Polysiloxane, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Schaumstoffe zu regulieren. Genannt seien Silikonöle wie Siloxan-Oxyalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, ox(C2- bis C4-)alkylierte (C1- bis C18-)Alkylphenole und ox(C2- bis C4-)alkylierte(C8- bis C24-) Fettalkohole.

(7) Weitere Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (fakultativ)

Der Reaktionsmischung können gegebenenfalls auch noch weitere Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Stoffe, Porenregler, fungistatisch und bakterio­statisch wirkende Substanzen, Farbstoffe, Pigmente und Füllstoffe, Weichmacher, Trocknungsmittel, Füllstoffe, latente Härter, Haftungsverbesserer, Weitere mögliche Zusätze sind Hydrolysestabilisatoren, Oxydationsstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Flamm­schutzmittel oder auch Farbstoffe, vorzugsweise in Form von Farbpasten.

(8) Weitere Katalysatoren (fakultativ)

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können, zumindest bezogen auf den gesamten Herstellungsprozess, in Kombination mit anderen Polyurethan-Katalysatoren eingesetzt werden. Dies können basische Polyurethankatalysatoren, beispielsweise tertiäre Amine, wie Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, Bis-(dimethylaminopropyl)-ether, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, N,N,N',N'-Tetra(C1- bis C6-alkyl)ethylendiamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, Tris-(dialkylaminoalkyl)-hexahydrotriazin, Di-(4-dimethylaminocyclohexyl)-methan, Bis-(dimethylaminoethyl)ether, Tetramethylguanidin und Bis-dimethylaminomethylphenol und insbesondere Triethylendiamin (1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan) sein.

Daneben aber auch Imidazol, N-Alkylimidazole, insbesondere N-Propylimidazol, Bisdimethylamino(C1- bis C6-)alkylether, Dimorpholinodialkylether, insbesondere Bisdimethylaminodiethylether, Dimethyl-2-(2-aminoethoxy)(C1- bis C6-)alkanole, insbesondere Dimethyl-2-(2-aminoethoxy)ethanol, N,N,N',N',N'-Pentamethyldi­propylentriamin, N,N,N',N',N'-Pentamethyldiethylentriamin, N',N'-Dimethylaminoethyl-N-methylalkanolamine, insbesondere N',N'-Dimethylaminoethyl-N-methyl­ethanolamin, N,N,N'-Trimethyl-N'-hydroxyethyl-bis(aminoalkyl)ether insbesondere

10052228-011802

N,N,N'-Trimethyl-N'-hydroxyethyl-bis(aminoethyl)ether, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)amino-alkanole, insbesondere N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)amino-2-propanol, 1,3-Bis(dimethylamino)-alkanole insbesondere 1,3-Bis(dimethylamino)-2-propanol, N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin und N,N,N',N',-Tetramethyliminobispropylamin,

Genannt seien auch N-(2-Hydroxypropyl)imidiazol, N-(2-Hydroxyethyl)imidiazol, Tris(3-dimethylamino)propylamine, 1,3,5-Tris(3-dimethylaminopropyl)hexahydro-triazin, Bis-(dimethylaminopropyl)amino-2-propanol, Dimethylaminopropyldipropylamin, N-Methyldicyclohexylamin, 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol, N,N-Dimethylpiperazin, 1-Dimethylaminoethyl-4-methylpiperazine, N,N-Dimethylaminoethyl-N'-methylaminoethanol, N-(3-Aminopropyl)imidazol und Bis-(dimethylaminopropyl)amino-2-propanol.

Ebenso geeignet sind deren Ammoniumsalze, z.B. als mit organischen Säuren geblockten tertiäre Amine.

Geeignet sind jedoch auch Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Kaliumacetat oder insbesondere Metallsalze organischer Verbindungen, insbesondere des Wismuts und Zinns, wie Dialkylzinndicarbonsäureester (z.B. Dibutylzinndilaurat oder Zinndiethylhexoat), Kaliumoctoate, Bleioctoat, Zinndioctoat, Dibutylzinn-bis-dodecylmercaptit, Dibutylzinmercaptid und Blei-phenyl-ethyl-dithiocarbaminat.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können zusammen mit den tertiären Aminen oder metallorganische Verbindungen (Metallsalzen organischer Verbindungen) verwendet werden.

Im Rahmen der Erfindung können die Polyurethane nach unterschiedlichen Herstellungsverfahren hergestellt sein. Die Polyurethan-Schaumstoffe können nach dem One-Shot-Verfahren durch Vermischen von zwei Komponenten hergestellt werden. Hierfür müssen die beiden Komponenten vor Herstellung der Polyurethane nur noch intensiv gemischt werden. Die Reaktionsmischungen können in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen sowie zu Blockschaumstoffen verschäumt werden. Nach dem One-Shot-Verfahren werden Polyurethane, ggf. auch in Anwesenheit von Lösungsmitteln, in Gegenwart sämtlicher Reaktionskomponenten hergestellt.

10052228-011802

Man unterscheidet hiervon das Präpolymerverfahren. Polyurethan-Präpolymere sind Zwischenstufen der Isocyanat-Polyaddition. Man unterscheidet NCO-Präpolymere mit endständigen NCO-Gruppen und Hydroxy-Präpolymere. Die NCO-Präpolymere haben eine besondere Bedeutung, da sie mit einer Vielzahl von aktiven Wasserstoff

5 enthaltenden Verbindungen ausgehärtet werden können. Sie werden durch Umsetzung von Di- bzw. Polyhydroxyverbindungen mit einem molaren Überschuß an Di- bzw. Polyisocyanat erhalten. Diese Gemische können noch einen beträchtlichen Prozentsatz des monomeren Isocyanates enthalten.

10 Zweikomponentensysteme bestehen meist aus einer Polyhydroxykomponente - die auch schon durch ein Diisocyanat zu einem Präpolymer mit endständigen OH-Gruppen verlängert sein kann - als Hauptkomponente und einem Isocyanat-Addukt als Vernetzer. Zweikomponentensysteme sind bevorzugt.

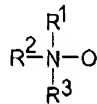
15 Aminoxid - Katalysatoren

Gegenstand der erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren sind Aminoxide, genauer gesagt Amin-N-Oxide. Aminoxide sind erhältlich durch Reaktion von organischen tertiären Aminen mit Sauerstoff und Peroxidverbindungen. Diese enthalten die

20 Gruppe -N-O, die eine polare Bindung ($-N^+-O^-$) aufweist.

Aminoxide sind an sich bekannt und finden als Tenside in Waschmitteln und in Haarpflegemitteln Anwendung.

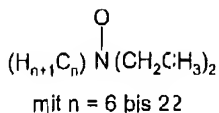
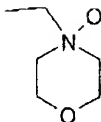
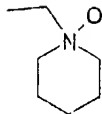
25 Besonders bevorzugt weist das Aminoxid zumindest einen Kohlenwasserstoffrest mit β -Wasserstoffatomen auf. Das Aminoxid kann z.B. durch folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



30 worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 2 bis 8, Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt für Ethyl-, Propyl- oder Butyl steht. Es ist ebenso möglich, dass die Reste R^1 , R^2 und/oder R^3 Teil eines oder mehrerer cyclischer Ringe sind. Geeignete Verbindungen sind etwa:

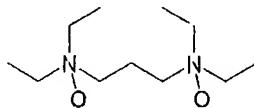
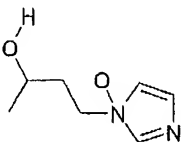
35

5

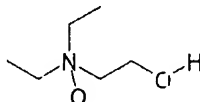
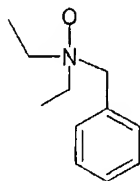


Der Kohlenwasserstoff-Rest kann seinerseits Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff oder Schwefel, beispielsweise in Form von Hydroxygruppen, Immin-, und/oder Amingruppen oder Ethergruppen tragen. Weiterhin kann das Aminoxid ein oder mehrere Aminoxid-Gruppen tragen. Beispielhaft seien die Aminoxide der oben unter (8) genannten tertiären Amine, Tris(3-diethylaminopropyl)amin-N-oxid oder die nachfolgend dargestellten Verbindungen genannt.

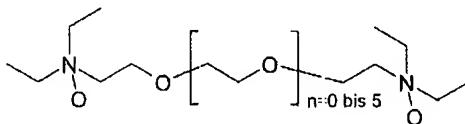
15



20

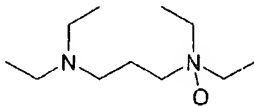


25



Es ist auch möglich das Aminoxid anderer katalytisch aktive Gruppen, wie ein weitere tertiäre Amingruppe trägt. Beispielhaft ist eine derartige Verbindung nachfolgend dargestellt.

30



35

Derartige Verbindungen sind einfach aus den entsprechenden tertiären Diaminen durch partielle Oxidation mit Sauerstoff und/oder Peroxid-Verbindungen wie Was-

10052228-011802

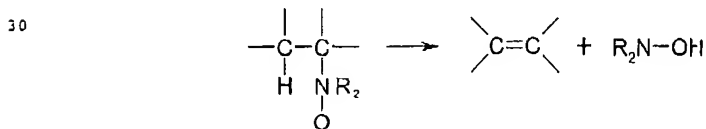
serstoffperoxid erhältlich. Weitere Aminoxide bzw. deren Herstellung sind im Hauben-Weyl, Teil I, Band E16a, S.404-420 und in der US 3,503,700 offenbart, deren Inhalt hiermit auch zum Gegenstand dieser Anmeldung gemacht wird.

5 Das Aminoxid ist meist zu 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise zu 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,05 bis 1 Gew.-% in der Zusammensetzung, bezogen auf die Menge an eingesetzter Verbindung mit reaktiven Wasserstoffatomen, enthalten. Das Aminoxid wird vorzugsweise in gelöster Form eingesetzt. Lösungsmittel kann sein
10 Wasser, insbesondere für PU-2-Komponentenschäume, oder andererseits Dihydroxyalkane, Glykolether, 5-Hydroxy-1,3-dioxan (CAS-Nr.=4740-78-7), 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan (deren Mischung Glycerolformal genannt wird), insbesondere für nicht wasserhaltige Formulierungen.

Besonders bevorzugt ist das Aminoxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
15 Triethylamin-N-oxid, N-Ethylmorpholinoxid, N-Methylmorpholinoxid, Diethyloctylamin und Diethylcyclohexylamin-N-oxid.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Aminoxide erweisen sich auch deshalb als interessante Katalysatoren, weil diese – soweit sie bei erhöhten Temperaturen einen Alkylrest eliminieren – ein gegenüber der Isocyanatgruppe reaktives und einbaubares Amin-Derivat bilden können.
20

Ohne an die Theorie gebunden sein zu wollen, wird davon ausgegangen, dass sich im Wege der Hydro(dialkyl)oxidoammonioelimination (Cope Eliminierung) ein fünf-
25 gliedriger Übergangszustand ausbildet, der unter Bindungsverschiebung eines β -Wasserstoffatoms und Bindungsbruch der N-C Bindung einen der Alkylreste in Form eines Olefins und unter Bildung eines (N)-Hydroxyl-(N)-Dialkylamin-Derivates eliminiert.



35 Das (N)-Hydroxyl-(N)-Dialkylamin weist eine gegenüber der Isocyanat-Verbindung reaktives Wasserstoffatom auf und wird somit in die Polymermatrix des Polyurethans bzw. Polyharnstoffs wirkungsvoll eingebaut.

10052228.011802

Die Spaltung wird in der Regel thermisch initiiert, wobei die Temperatur maßgeblich von der Struktur des Aminoxids beeinflusst wird. So erfolgt die Spaltung einiger Aminoxide beispielsweise erst bei Temperaturen von 130 bis 150°C. Dies gilt z.B. für N-Ethylmorpholin-N-oxid.

Das Oxid des N-Diethylcyclohexylamins eliminiert dagegen Ethen schon bei Temperaturen von größer 50°C. Das jeweils entstandene Hydroxylamin kann mit noch nicht umgesetzten Isocyanatgruppen reagieren und wird so in den PUR-Kunststoff wirkungsvoll eingebaut. Das freiwerdende Olefin kann entweichen, wobei die freigesetzte Menge aufgrund der geringen Einsatzmenge gering ist.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Aminoxide mit mehr als einer Aminoxid-Gruppe wirken als Kettenverlängerer (mindestens 2 Aminoxid-Gruppen) oder als Vernetzer (mindestens 3 Aminoxid-Gruppen). Dies kann für die physikalischen Eigenschaften gezielt eingesetzt werden, z.B. kann hierdurch die Hydrolyseempfindlichkeit der Polyurethankunststoffe verringert werden. Es kann weiterhin interessant sein, ein Aminoxid mit mehr als einer Aminoxidgruppe als Katalysatoren einzusetzen, um im Reaktionsverlauf eine späte und gezielte Endaushärtung zu erreichen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane oder Polyharnstoffe können zur Herstellung von Weichschäumen, Hartschäumen, Klebstoffen und Elastomeren eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen, die in Bereichen eingesetzt werden, bei denen niedrige Fogging-Werte gefordert werden, wie im Automobil-Innenraum, bei Sitz- oder Liegepolstern oder für die Textilausrüstung.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist gegenüber den bekannten PUR-Katalysatoren eine Reihe von Vorteilen auf. Überraschenderweise sind die ausgehärteten PUR-Kunststoffe geruchlos und weisen im Gegensatz zu Amin-katalysierten Kunststoffen keinen unangenehmen Geruch auf. Weiterhin ist bei der Herstellung von PUR-Schäumen der Druckaufbau beim Schaumaufbau überraschenderweise moderater und die Steighöhe größer verglichen mit der Verwendung von tertiären Amin als Katalysatoren.

Zur Charakterisierung des gebildeten Schaums wird üblicherweise eine Steighöhen- oder Steigprofilmessung durchgeführt. Hierbei wird in einem geeigneten Gefäß das

10052228-011802

Expansionsverhalten einer Schaumprobe als Höhenveränderung gemessen und eine Startzeit, sowie eine Steigzeit bestimmt. Die Startzeit wird dabei dem Beginn der Reaktion von Hydroxylgruppe und Isocyanat gleichgesetzt, während die Steigzeit, der Zeitraum ist, der bis zum Erreichen der maximalen Steighöhe benötigt wird.

5

Bevor der Aushärtvorgang der PUR-Kunststoffe abgeschlossen ist, steht im wesentlichen bedingt durch die Treibreaktion, der Schaum unter einem Expansionsdruck, da stabile Zellwände ein Entweichen des sich bildenden Gases verhindern. Die auftretenden Druckkräfte können so groß sein, dass sie zu einer Zerstörung des ein- oder auszuschäumenden Bauteils führen. Diese Druckkräfte werden üblicherweise als Steigdruck gemessen.

10

Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Schaumstoffe zeichnen sich durch den Einsatz bestimmter Katalysatoren aus. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Schaumstoffe werden die Ausgangskomponenten (1) bis (2) eingesetzt und gegebenenfalls die Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (3) in Gegenwart von Treibmitteln (4), und gegebenenfalls Flammenschutzmitteln (5) sowie weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen ((6) bis (8)).

15

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 100 °C, vorzugsweise 45 bis 80 °C, wobei solche Mengenverhältnisse zur Reaktion gebracht, dass pro NCO- Gruppe 0,5 bis 2, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 und insbesondere ungefähr 1, reaktive(s) Wasserstoffatom(e) gebunden an die Ausgangskomponenten (2) und ggf. vorliegen und, sofern Wasser als Treibmittel eingesetzt wird, das Molverhältnis von Äquivalente Wasser zu Äquivalente NCO-Gruppe 0,5 bis 5 : 1, vorzugsweise 0,7 bis 0,95 : 1, beträgt.

25

Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren können sowohl weichelastische, semiflexible Schaumstoffe und Integralschaumstoffe hergestellt werden. Bevorzugt sind PU-Weichschaumstoffe, die als Block- oder Formweichschäume für alle üblichen Anwendungen, insbesondere Blockweichschäume für den Polsterbereich, insbesondere Matratzen, zur Schallisolierung, für Innenausstattungen von Automobilen und zur Herstellung von Laminaten, hergestellt werden können. Weiterhin bevorzugt sind PUR-Klebstoffe und PUR-Elastomere.

30

35

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Synthese von N-Ethylmorpholin-N-oxid

100 g N-Ethylmorpholin wurden mit 100 ml Methanol versetzt. Zu dieser Lösung
 5 gab man langsam 101 ml 35 % H_2O_2 . Dabei ließ man die Temperatur nicht über
 60°C steigen. Nach Beendigung der H_2O_2 -Zugabe wurde die Temperatur der Mi-
 schung solange weiter bei 50 bis 60°C, gehalten, bis der Amingeruch verschwindet.
 Man ließ abkühlen und gab dann eine kleine Menge von Platin auf Aktivkohle (5%)
 10 zu, um den Überschuss an H_2O_2 zu eliminieren. Nach Beendigung der Sauerstoffent-
 wicklung wurde durch einen Faltenfilter filtriert. Das Methanol wurde am Rotations-
 verdampfer abgezogen. Die zurückbleibende klare, farblose Lösung wurde bei 50°C
 am Vakuum bis zur Gewichtskonstanz eingedampft. Man erhielt 108 g an N-
 Ethylmorpholin-N-oxid Hydrat als Öl, das einige Zeit nach dem Abkühlen erstarrte.
 94 % Ausbeute bezogen auf das N-Ethylmorpholin.

Herstellung von Polyurethanschäumen unter Verwendung von N-Ethylmorpholin-oxid bzw. Dimethylcyclohexylamin.

Zur Herstellung eines Polyurethanschaums (Hartschaums) werden folgende Kompo-
 20 nenten zusammengegeben:

Tabelle 1

Polyolblend:	Teile bez. auf das Gew.
Caradol® LP 585-01 (Polyoxyalkylenpolyol, Huntsman)	70 Teile
TR 310 (trifunktionelles Rizinuspolyol)	30 Teile
TCPF (Trichlorpropylphosphat)	7 Teile
Stabilisator PC Stab® SN 59 (Nitroil)	1,5 Teile
Wasser	1,7 Teile
110 g Blend der vorgenannten Komponenten	
Treibmittel Pentan (= 14 g)	11 Teile
Katalysator (DMCHA / EMO)	1 Teil / 0,6 Teile
Isocyanat Caradate® 30 (MDI, Huntsman)	188 Teile

Als Katalysatoren wurden 0,6 Teile N-Ethylmorpholin-N-oxid (EMO) bzw. als Ver-
 35 gleichversuch Dimethylcyclohexylamin (DMCHA, 1 Teil) eingesetzt.

10052228-011802

Polyol-Komponenten, Treibmittel, Wasser, TCPP, Silikon-Verbindung (SN 59) und Katalysator wurden in einem Pappgefäß und einer Rührerdrehzahl von 3000 U/min vorgemischt. Darauf erfolgte die Zugabe des Isocyanates, wobei das Rühren kurzzeitig (ca. 12 sec) fortgesetzt wurde.

Der entstandene Schaum wird nach 2 h Aufschäumen aufgeschnitten und optisch beurteilt. Der Schaum entspricht optisch bezüglich der Korngrößen und der Bläschenverteilungen den mit Aminkatalysatoren hergestellten Schäumen.

Der frei steigende Schaum wurde in ein einem 200 x 200 x 200 mm Pappgefäß hergestellt. Während des Schaumbildungsprozesses wurden Krenzzeit, Gelzeit und Klebfzeit mittels eines Tech DAPS 290 F Gerätes zur Bestimmung der Steigrate vermessen. Die Steighöhe wurde mit Ultraschall bestimmt, die Temperatur mittels Thermoelementen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Messkurven sind in Fig. 1 (Druck in psi gegen Zeit in sec.) aufgetragen.

Tabelle 2

Katalysator		EMO	DMCHA
Steighöhe	[mm]	212,4	201,4
Steigzeit	[s]	172,4	143,7
Schwund	[%]	0,8	0,9
Max.Temperatur	[°C]	154,3	155,0
bei	[s]	442,5	367,9

Es zeigt sich, dass die Reaktion mit dem erfindungsgemäßen Katalysator EMO mit deutlich geringerer Einsatzmenge gegenüber der Reaktion mit DMCHA zeitlich verzögert abläuft, und eine längere Reaktionszeit erreicht wird. Trotzdem ist überraschend eine höhere Schaumausbeute zu beobachten. Umgerechnet auf eine 8 l Form würde dieses bei gleicher Einsatzmenge PUR-Prepolymer eine zusätzliche Schaummenge von 300-400 ml bedeuten. Die Klebfzeiten sind in vergleichbarer Größenordnung.

Weiterhin wird bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren ein niedriger Druckaufbau (Steigdruck) beobachtet (Fig.1). So wurde nach 239 sec bei Verwendung von N-Ethylmorpholin-N-oxid (EMO) ein Druckaufbau von 2,56 kPa (0,371 psi) beobachtet, bei einer maximalen Druckaufbaurrate von 17,2 Pa/s (0,0025 psi/s),

10052228.011802

erreicht nach 166 sec.. Während der Katalysator Dimethylcyclohexylamin (DMCHA) einen Druck von 3,42 kPa (0,496 psi) bei einer max. Druckaufbau rate von 24,8 Pa/s (0,0036 psi/s) nach 149 sec. lieferte. Die Messungen erfolgen mit dem Gerät FPM 2 der Firma Format Messtechnik GmbH.

5

Herstellung eines Polyurethanschaums unter Verwendung von Triethylamin-oxid

Es wurde ein PUR-Schaum hergestellt gemäß der in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzung, wobei als Katalysator unterschiedliche Mengen an Triethylamin-N-oxid eingesetzt wurden. Die Steighöhe in cm (H) und der Temperaturverlauf (T) in °C wurden gegen die Zeit in sec. aufgenommen und sind in Fig. 2 dargestellt. Eingesetzt wurden die Katalysatoren:

15	(1a) Triethylamin-N-oxid	(TEAO-a)	0,83 Teile
	(1b) Triethylamin-N-oxid	(TEAO-b)	0,58 Teile
	(2a) N-Ethylmorpholinoxid	(EMO-a)	0,6 Teile

Es zeigt sich, dass beide Katalysatoren zwar etwa gleich hohe Steighöhen liefern der Katalysator N-Ethylmorpholinoxid aber zeitverzögert wirkt und die Reaktionsmischung bei Verwendung von N-Ethylmorpholinoxid bei gleicher Reaktionszeit weniger Wärme entwickelt. Der Katalysator Triethylamin-N-oxid ist selbst bei geringerer Einsatzmenge reaktiver als N-Ethylmorpholinoxid oder Dimethylcyclohexylamin.

25

30

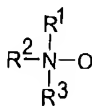
35

10052228-011802

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen durch
 5 Umsetzung von
 - (A) Verbindungen enthaltend mindestens zwei Isocyanat-Gruppen mit
 - (B) Verbindungen enthaltend mindestens zwei reaktive Wasserstoffatome
 in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren, wobei zumindest einer der Kataly-
 satoren
 - 10 (C) ein Aminoxid ist bzw. zumindest eine Aminoxid-Gruppe aufweist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das
 Aminoxid zumindest eine Gruppe der allgemeine Formel (I) aufweist



- 15 worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und die Reste R^1 , R^2 und/oder
 20 R^3 Teil eines oder mehrerer cyclischer Reste sein können und/oder Heteroatome wie
 Stickstoff oder Sauerstoff oder Schwefel enthalten können.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei zumindest ein R^1 , R^2 und R^3 , unabhän-
 25 gig voneinander, für Ethyl, n- oder iso- Propyl oder n-, iso- oder tertiär- Butyl steht.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch ge-
 kennzeichnet, dass das Aminoxid mindestens einen an das Stickstoffatom ge-
 bundenen Rest mit β -Wasserstoffatom, insbesondere $-CH_2-CH_2-$, aufweist.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch ge-
 kennzeichnet, dass das Aminoxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
 Triethylamin-N-oxid, N-Ethylmorpholin-N-oxid, N-Methylmorpholin-N-oxid,
 Diethyloctylamin-N-oxid, Dimethylcyclohexylamin-N-oxid, Ethylcyclohexylamin-
 35 N-oxid, N,N,N',N'-Tetra-Ethyl-bisaminoethylether-di-N,N'-oxid, Diethylcyclohexy-
 lamin-N-oxid und Diethylpiperzin-N-oxid.

10052228-011802

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoxid zu 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise zu 0,05 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht an eingesetzter Verbindung mit reaktiven Wasserstoffatomen, eingesetzt wird.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen enthaltend mindestens zwei reaktive Wasserstoffatome im wesentlichen aus einem Polyether mit zumindest zwei freien Hydroxygruppen besteht.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Metallsalze organischer Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass neben den Aminoxiden keine tertiären Aminkatalysatoren eingesetzt werden.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass neben den Aminoxiden keine weiteren Polyurethan- / Polyharnstoff-Katalysatoren eingesetzt werden.

11. Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (A), (B) und (C) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11 enthaltend weiterhin eine oder mehrere Tensid-Verbindungen als Stabilisatoren, insbesondere Silikone.

13. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 11 oder 12 zur Herstellung von Polyurethanschäumen, Polyurethan - Klebstoffen oder Polyurethan-Beschichtungen.

Zusammenfassung

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen unter Verwendung von Aminoxiden als Katalysatoren und eine Zusammensetzung enthaltend ein Aminoxid, ein Polyisocyanat mit zumindest zwei Isocyanatgruppen und eine Verbindung mit zumindest zwei reaktiven Wasserstoffatomen.

10

15

20

25

30

35

10052228.011802